



EPO-BERLIN

06-10-2003

REC'D 13 FEB 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 44 117.0

Anmeldetag: 12. September 2002

Anmelder/Inhaber: Coty B. V., Haarlem/NL

Bezeichnung: Wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung
mit hohem wassergehalt

IPC: A 61 K 7/032

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

5

002954

10 Wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung mit hohem Wassergehalt

Die Erfindung betrifft eine wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung, die zugleich einen hohen Wassergehalt hat.

15 Mascara-Zusammensetzungen mit guter Wasserbeständigkeit sind bereits bekannt. Häufig enthalten derartige Zusammensetzungen kosmetische Wachse.

20 Aus der US-A-5925337 ist eine wasserfeste Mascara-Zusammensetzung bekannt, die 2-40 Gew-% eines Wachses, 5-15 Gew-% eines Verdickungsmittels, 35-50 Gew-% eines flüchtigen organischen Lösungsmittels und 1-35 Gew-% eines wasserlöslichen
25 Acrylatpolymer sein kann. Die Zusammensetzung enthält keinen Emulgator. Der Wassergehalt dieser Formulierung liegt zwischen
7 und 12 Gew-%.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Mascara-Zusammensetzung bereitzustellen, die einen sehr hohen Wassergehalt hat, hohen Glanz und gleichzeitig sehr gute Wasserbeständigkeiten.

35 Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Mascara zu entwickeln, das gut haftet aber auch leicht wieder mit Wasser von der Wimpernoberfläche entfernt werden kann.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, solche Stoffe wie Talkum, Glimmer etc. ohne Phasentrennung in die Mascara-Zusammensetzung miteinzubeziehen.

5

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch eine Mascara-Zusammensetzung, die umfaßt

- a) eine Ölphase, umfassend einen flüssigen Ester, ein Öl oder ein Gemisch davon, 1 bis 50 Gew-% eines Filmbildners auf Siliconbasis, auf Acrylatbasis oder auf Basis eines Gemisches davon, 0,1 bis 10 Gew-% eines Gelbildners, ausgewählt unter Fettsäuren, Fettsäureestern, Glycolderivaten oder Gemischen davon;
 - b) 1 bis 50 Gew-% Substanzen, ausgewählt unter Pigmenten, Pulvern, Füllstoffen und Gemischen davon;
 - c) eine Wasserphase, umfassend 20 bis 75 Gew-% Wasser;
 - d) 0,1 bis 10 Gew-% eines oberflächenaktiven Mittels; und
 - e) weitere Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon bis 100 Gew-%,
- wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

Es ist möglich, übliche Wachse, wie Carnaubawachs, Candelillawachs, mikrokristallinen Wachs, Siliconwachse usw. in Mengen von 0,1 bis 20 Gew-% hinzuzusetzen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die Zusammensetzung <0,5 Gew-% Wachs enthält, insbesondere daß sie frei von Wachs ist. Da Wachsanteile immer Schmelztemperaturen bis 80 °C oder höher erfordern, ist es sowohl aus energetischen Gründen als auch bei Vorhandensein temperaturempfindlicher Bestandteile der Formulierung, wie Antioxidationsmittel, UV-Filter usw. vorteilhaft, hohe Schmelztemperaturen zu vermeiden.

Der für die Ölphase eingesetzte Ester kann ein solcher sein wie Neopentyl Glycol Dioctanoate, Isopropyl Myristate, Diisopropyl Dimer Dilinoleate, Trimethylpropane Triisostearate,

Triisostearyl Citrate, Cetearyl Octanoate, Distearyl Maleate etc., insbesondere Distearyl Maleate.

Besonders geeignete Öle sind beispielsweise Siliconöle, Mineralöle, Hydrogenated Polyisobuten, Polyisopren, Squalane, PPG-15-stearylether sowie pflanzliche Öle. Siliconöle wie beispielsweise Cycylomethicone oder Gemische verschiedener Siloxane, wie Dimethicone, sind bevorzugt. Bevorzugte Bereiche sind 0,1 bis 30 Gew-%.

Als Filmbildner auf Siliconbasis ist bevorzugt Trimethyl Siloxysilicate.

Ein bevorzugter Bereich für den Filmbildner ist 20 bis 30 Gew-%. Filmbildner auf Acrylatbasis sind bevorzugt Acrylatcopolymer wie Acrylates Copolymer.

Normalerweise verringern hohe Anteile an derartigen Filmbildnern die Viskosität in typischen Mascara-Zusammensetzungen. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung tritt diese Viskositätserniedrigung nicht auf, vermutlich wegen des Vorhandenseins des speziellen Gelbildners.

Wenn eine Fettsäure als Gelbildner eingesetzt wird, sind Anteile davon im Bereich von 0,1 bis 5 Gew-% bevorzugt. Beispiele für geeignete Fettsäuren sind Caprylsäure, Decansäure, Laurinsäure, Myristicinsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure usw. Eine bevorzugte Fettsäure ist 12-Hydroxystearinsäure.

Beispiele für Glycolderivate sind Glycerinbehenat, Glycerinstearat, Glycerinpalmitat, Glycerinarachidat. Ein bevorzugtes Glycolderivat ist Glycerol Behenate.

Ein weiteres bevorzugtes Gelierungsmittel ist ein fettsäureester wie Stearyl Behenate.

Die Wasserphase, die neben Wasser auch Hilfs- und weitere Wirkstoffe enthalten kann, umfaßt vorzugsweise 30 bis 70 Gew-% Wasser, bevorzugter 50 bis 70 Gew-% und speziell 57 bis 68 Gew-% Wasser.

Erfindungsgemäß werden als oberflächenaktive Mittel nichtionische oberflächenaktive Mittel bevorzugt, die im Bereich von 0,5 bis 7 Gew-% eingesetzt werden können. Dazu gehören Kokos-
 0 laur-acylmono- oder -diethanolamide, Alkylpolysaccharide, Lactobionamide, Ethylenglycolester, Glycerinmonoether, Polyhydroxyamide (Glucamide), primäre und sekundäre Alkoholethoxy-
 late, insbesondere die C₈₋₂₀ aliphatischen Alkohole die durchschnittliche mit 1 bis 20 Molen Ethylenoxide pro Mol Alkohol
 5 ethoxyliert sind. Es können auch Gemische der zuvor genannten oberflächenaktiven Mittel eingesetzt werden. Bevorzugt ist Dimethicone Copolyol (Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone).

In der vorliegenden Erfindung einzusetzende Pigmente, Pigmentgemische oder Pulver mit pigmentartiger Wirkung, worunter auch
 0 solche mit Perlglanz-Effekt zu verstehen sind, können zum Beispiel umfassen Eisenoxide, natürliche Aluminiumsilicate wie Ocker, Titan(di)oxid, Glimmer, Kaolin, manganhaltige Tone wie Umbra und roter Bolus, Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer-Titanoxid, Glimmer-Titanoxid-Eisenoxid, Wismutoxychlorid, Nylonkügelchen, Keramik-
 5 kügelchen, expandierte und nichtexpandierte synthetische Polymerpulver, pulverförmige natürliche organische Verbindungen wie gemahlene Festalgen, gemahlene Pflanzenteile, verkapselte und unverkapselte Getreidestärken sowie Glimmer-Titanoxid-organischer Farbstoff.

Der Anteil in der Zusammensetzung kann zwischen 0,1 und 50 Gew-% liegen, vorzugsweise 7-15 Gew-% .

Es können auch oberflächenbehandelte Pigmente enthalten sein, z.B. solche, die mit Alkylsilanen oder Perfluoralkoholphosphaten oberflächenbehandelt sind.

Zu verwendbaren kosmetischen Wirkstoffen gehören z. B. anorganische und organische Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Feuchthaltemittel, Vitamine, Enzyme, pflanzliche Wirkstoffe, Polymere, Melanin, Antioxidationsmittel, entzündungswidrige natürliche Wirkstoffe, Aufschlußprodukte von Hefen oder pflanzlichen Stoffen, hergestellt durch ein schonendes Ultraschall-Aufschlußverfahren gemäß WO 94/13783, Kaolin sowie mit SiO_2 modifiziertes Kaolin gemäß WO94/17588.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann vorteilhaft auch Antioxidationsmittel und Radikalfänger enthalten. Zu derartigen Substanzen gehören Vitamine wie Vitamin C und Derivate davon, beispielsweise Ascorbylacetate, -phosphate und -palmitate; Vitamin A und Derivate davon; Folsäure und deren Derivate, Vitamin E und deren Derivate, wie Tocopherylacetat; Flavone oder Flavonoide; Aminosäuren, wie Histidin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan und Derivate davon; Carotinoide und Carotine, wie z.B. α -Carotin, β -Carotin; Harnsäure und Derivate davon; α -Hydroxysäuren wie Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure; Stilbene und deren Derivate usw.

Es ist weiterhin vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechende wasser- und/oder öllösliche UVA- oder UVB-Filter oder beide zuzusetzen. Zu vorteilhaften öllöslichen UVB-Filtern gehören 4-Aminobenzoessäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoessäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Zimtsäure wie der 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Benzophenon-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzylidencampher-Derivate wie 3-Benzylidencampher.

Bevorzugte öllösliche UV-Filter sind Benzophenone-3, Butyl-Methoxybenzoylmethane, Octyl Methoxycinnamate, Octyl Salicylate, 4-Methylbenzylidene Camphor, Homosalate und Octyl Dimethyl PABA.

Wasserlösliche UVB-Filter sind z.B. Sulfonsäurederivate von

Benzophenon oder von 3-Benzylidencampher oder Salze wie das Na-oder K-Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure.

Zu UVA-Filtern gehören Dibenzoylmethan-Derivate wie 1-Phenyl-4-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Als Hilfsstoffe können weiterhin Verdickungsmittel für die Wasserphase enthalten sein, wie z.B. Cellulosederivate, Hydrokolloide oder Salze von Polyacrylaten, wie beispielsweise Na-Polyacrylat.

Weitere Hilfsstoffe können feste Ester sein, wie z.B. solche mit 18 oder mehr Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Dazu gehören bevorzugt Stearyl Behenate (Octadecylester von Docosansäure) und andere.

Als Feuchthaltemittel sind bevorzugt Glycerin, Butylenglycol, Propylenglycol oder Gemische davon mit Anteilen von 0,1 bis 20 Gew-%.

Ein Zusatz von Elektrolyten bewirkt eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens eines hydrophilen Emulgators. Hydrophile Emulgatoren unterliegen einer partiellen Phaseninversion, bei der eine Solubilisierung von Wasser durch die Ölphase auftritt. Dabei resultiert eine stabile Emulsion, insbesondere eine Mikroemulsion oder auch eine O/W/O-Emulsion. Geeignete Elektrolyte sind Salze mit den folgenden Anionen: Chloride, anorganische Oxo-Element-Anionen, wie Borate, Aluminate, Sulfate, Phosphate, Carbonate. Zu den auf organischen Anionen basierenden Elektrolyten gehören Citrate, Tartrate, Lactate, Propionate, Acetate und Benzoate sowie EDTA und deren Salze.

Kationen der Salze können sein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Alkylammonium-, Eisen-, Zink-Ionen.

Die Konzentrationen von Elektrolyten können im Bereich von

0,01-5 Gew-% liegen, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew-%.

Es wurde gefunden, daß übliche Wassergehalte in Mascaras, die normalerweise unter 20 Gew-% liegen, deutlich erhöht werden können, und zwar bis zu 70 Gew-% Wassergehalt. Weitere bevorzugte Bereiche sind 25-70 %, weiter bevorzugt 45-70 und speziell 50-70 % oder 55-70 Gew-%.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Mascara wasserfest, kann jedoch vollständig abgewaschen werden mit warmem Wasser bei einer Temperatur von etwa 29 °C und darüber. In diesem Zusammenhang sind Wachse bevorzugt mit Schmelzpunkten von 25-30 °C wie Acrylates/Stearyl Acrylate/Dimethicone Acrylate Copolymer oder Acrylates/Behenyl Acrylate/Dimethicone Acrylate Copolymer.

Es ist weiterhin überraschend, daß solche problematischen Stoffe wie Talkum, Glimmer und synthetische Kügelchen trotz ihrer hydrophoben Eigenschaften und ihrer Neigung, die Wasserphase zu separieren, durch das Vorhandensein von Verdickungsmitteln, Gumme und Emulgatoren, wie z.B. ein kationisches Siliconpolymere, wie Amodimethicone, im Bereich von 0,1 bis 20 Gew-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew-%, in eine stabile creme-artige Emulsion überführt werden kann. Auch Formulierungen ohne irgendwelche kationische Siliconpolymere sind möglich.

Es wurde weiterhin gefunden, daß trotz des Einsatzes von höheren Mengen an Siliconen für die Ölphase bzw. den Filmbildner ein hoher Grad an Glanz für die Mascara-Zusammensetzung der Erfindung erreicht wurde, obwohl normalerweise derartige siliconhaltige Zusammensetzungen eher stumpf erscheinen. Dies ist ein weiterer bedeutender Vorteil gegenüber bekannten wasserfesten Mascara-Zusammensetzungen.

Da das erfindungsgemäße Mascara frei von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln ist, ist keine spezielle Verpackung erforderlich. Es kann eine Verpackung wie für übliche Mascara auf Wasserbasis für das wasserfeste Mascara auf Wasserbasis verwendet werden, was sehr kosteneffektiv ist. Es sind keine Kosten für aufwendige neue und im höheren Maße abdichtende Verpackungen notwendig, die bei Mascaras auf Basis von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln oder Ausrüstungen für die Verpackungen erforderlich wären.

Weiterhin zeigt das erfindungsgemäße mascara nach einem klinischen Testbericht Wasserbeständigkeit wenigstens auf dem gleichen Niveau wie bei gängigen Marktprodukten. Es zeigt darüber hinaus keinen signifikanten Anstieg an Streifenbildung (streaking), Verschmieren, Abblättern und/oder Verblassen nach drei Tauchvorgängen, festgestellt nach visueller Einschätzung unmittelbar danach und 6 Stunden später (Studie an 28 weiblichen Testpersonen mit üblichen Ein- und Ausschlußkriterien).

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Mascara I

Phase A

Isopropyl Palmitate	0,5
12-Hydroxy Stearic Acid	0,3
(1:1) Cyclomethicone/Trimethyl	
Siloxysilcate (TMS)	22
Dimethicone Copolyol	1,1
Schutzmittel	0,8
Propylene Glycol	1,5
Glycerine	0,6

Phase B

Eisenoxid, schwarz	7,8
--------------------	-----

Phase C

Wasser

ad 100

Natriumchlorid

0,2

Phase D

Dimethicone

4

5

10

.5

Phase A wird bei 200-1000 U/min vermischt und auf etwa 75 °C bis zur Homogenität vermischt. Die Einführung von Glycerin und PPG zu Cyclomethicone/TMS führt zur Gelierung einer stabilen cremigen Paste. Phase B wird unter den gleichen Bedingungen wie Phase A eingebracht. Phase C wird bei 100-400 U/min gemischt, auf etwa 70 °C erhitzt und in das Gemisch von A und B bei Aufrechterhaltung der Temperatur und mit 800-2000 U/min eingebracht. Das Gemisch wird unter Rühren auf 45-50 °C abgekühlt. Danach wird die Phase D zugegeben, und das Gemisch wird auf 25-30 °C abgekühlt.

Beispiel 2-4 Mascara II, III und IV

10

5

0

	II	III	IV
DISM	0,5	1	0,5
12-Hydroxy Stearic Acid	0,2	0,2	0,2
(1:1) Cyclomethicone/TMS	22	21	20
Dimethicone Copolyol	1,4	2	2
Schutzmittel	0,5	0,5	0,5
Eisenoxide, schwarz	6,8	6,8	6,8
Wasser	q.s. ad 100		
Purester 40*	3	3,3	3
Glyceryl Behenate	1	1	1
Mica 8 As	1	1	1
Amodimethicone	1	0,8	0,8
Meerguard 1105	0,3	0,1	0,1
Natriumchlorid	0,2	0,6	0,6
Butylene Glycol	1,5	2,5	2,5
Glycerine	0,6	1	1
Cyclomethicone	-	-	2

5

* Stearyl Behenate & Methyl Behenate & Stearyl Alcohol
Die herstellung des Mascara war ähnlich wie im Beispiel 1.

Beispiel 5 Vergleichsversuch Glanz

Es wurden Glanzmessungen unter Verwendung eines Glossgard System 60-Instruments (Gardner Instruments) bei einem Winkel von 85 Grad durchgeführt. Dieses Glanzmeter eignet sich besonders für die Messung von halbglänzenden Oberflächen wie Mascaras, Lippen- und Nägelprodukten. Es hat eine statistische Software mit einer Einheit für Mittelwertberechnungen und wiederholte Messungen.

Die Messungen erfolgten auf einem 6 mil (etwa 150 μ m) dicken Basissubstrat, das 24 Stunden an Luft getrocknet wurde. Das Substrate war eine Basissubstratkarte Leneta Form 5c-Opazität.

Es wurden Vergleichsmessungen zwischen zwei wasserfesten marktüblichen Mascaras (A, B) und einem nicht-wasserfesten Glanzmascara (C) sowie dem wasserfesten Mascara der vorliegenden Erfindung (D) durchgeführt.

Ergebnisse bei einem Winkel von 85 Grad:

A	2,7	C	27,8
B	0,6	D	79,6

Die Ergebnisse zeigen die Überlegenheit des Produktes der vorliegenden Erfindung auch hinsichtlich der Glanzeigenschaft.

002954

Patentansprüche

5

1. Wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung umfaßt

10

a) eine Ölphase, umfassend einen flüssigen Ester, ein Öl oder ein Gemisch davon, 1 bis 50 Gew-% eines Filmbildners auf Siliconbasis, auf Acrylatbasis oder auf Basis eines Gemisches davon, 0,1 bis 10 Gew-% eines Gelbildners, ausgewählt unter Fettsäuren, Fettsäureestern, Glycolderivaten und Gemischen davon;

5

b) 1 bis 50 Gew-% Substanzen, ausgewählt unter Pigmenten, Pulvern, Füllstoffen und Gemischen davon;

c) eine Wasserphase, umfassend 20 bis 75 Gew-% Wasser;

d) 0,1 bis 10 Gew-% eines oberflächenaktiven Mittels; und

e) weitere Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon bis 100 Gew-%,

0

wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei von Wachs ist.

5

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl ein Siliconöl ist.

0

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester Distearyl Maleate ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Gelbildner 0,1 bis 10 Gew-% Fettsäuren, vorzugsweise 12-Hydroxystearinsäure enthält.

5

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Filmbildner Trimethyl Siloxysilicate oder Acrylates Copolymer oder ein Gemisch davon enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase 25 bis 70 Gew-% Wasser umfaßt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase 40 bis 70 Gew-% Wasser umfaßt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein nichtionisches oberflächenaktive Mittel ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Feuchthaltemittel enthält, ausgewählt unter Propylen-glycol, Butylenglycol, Glycerin und Gemischen davon.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung frei von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln ist.

12. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend eine Ölphase mit einem flüssigen Ester, 15 bis 30 Gew-% eines Filmbildners auf Siliconbasis, auf Acrylatbasis oder auf Basis eines Gemisches davon und 0,1 bis 10 Gew-% einer Fettsäure oder eines Fettsäureesters;

1 bis 15 Gew-% Pigmente, ausgewählt unter Eisenoxiden, Glimmer, Talkum, Kaolin, manganhaltigen Tonen, Nylonkügelchen, beschichteten Pigmenten und Gemischen davon;

eine Wasserphase, umfassend 45 bis 70 Gew-% Wasser;

0,5 bis 7 Gew-% eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels;

0,8 bis 2 Gew-% eines kationischen Silicon-Polymeren; und gegebenenfalls weitere Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon bis 100 Gew-%.

002954

Z U S A M M E N F A S S U N G

5 Wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung mit hohem Wassergehalt

Die Erfindung betrifft eine wasserbeständige Mascara-Zusammensetzung, die zugleich einen hohen Wassergehalt hat. Erfindungsgemäß enthält die Mascara-Zusammensetzung eine Ölphase, umfassend einen flüssigen Ester, ein Öl oder ein Gemisch davon, 1 bis 50 Gew-% eines Filmbildners auf Siliconbasis, auf Acrylatbasis oder auf Basis eines Gemisches davon, 0,1 bis 10 Gew-% eines Gelbildners, ausgewählt unter Fettsäuren, Fettsäureestern, Glycolderivaten oder Gemischen davon; 1 bis 50 Gew-% Substanzen, ausgewählt unter Pigmenten, Pulvern, Füllstoffen und Gemischen davon; eine Wasserphase, umfassend 20 bis 75 Gew-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew-% eines oberflächenaktiven Mittels; und weitere Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon bis 100 Gew-%.